

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)

*На правах рукописи*



**Текшина Екатерина Владимировна**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ  
ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЯМИ**

1.4.15 – химия твердого тела

2.6.6 – нанотехнологии и наноматериалы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социальнозначимых заболеваний ИОНХ РАН.

**Научный руководитель:** **Козюхин Сергей Александрович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

**Официальные оппоненты:** **Шестопалов Михаил Александрович**, доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией биоактивных неорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Дронов Алексей Алексеевич**, кандидат технических наук, доцент, проректор по научной работе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» (НИУ МИЭТ)

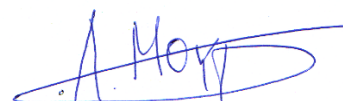
**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

Защита состоится **«22» мая 2026 г. в 11 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета 12.0.156.96 по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, в конференц-зале ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д. 31) или на сайте ИОНХ РАН: <https://www.igic.ras.ru>

Автореферат разослан **«20» апреля 2026 г.**

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, Мокрушин А.С.



## Общая характеристика работы

### Актуальность

Сенсибилизированные солнечные элементы (ССЭ) это фотоэлектрические устройства, в которых используется анод с фотосенсибилизатором, способный поглощать фотоны и генерировать электрический ток, инжектируются в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ . Анод в таких устройствах часто выполняется из нанокристаллического (НК) мезопористого оксида, например  $\text{TiO}_2$ , что позволяет красителю адсорбироваться на большей площади поверхности. ССЭ уступают в эффективности кремниевым, но имеют ряд важных преимуществ, таких как низкая стоимость компонентов и простота процесса изготовления, что в конечном счете делает ССЭ более дешевыми по сравнению с кремниевыми. Устройства такого типа имеют сэндвич-структуру и могут быть использованы в портативных электронных устройствах и интерьерно-интегрированных фотоэлектрических системах благодаря своей легкости, гибкости и полупрозрачности.

Существует два основных типа сенсибилизаторов: органические (безметалльные) и металлсодержащие, такие как красители на основе комплексных соединений рутения, иридия и осмия, демонстрируют высокую эффективность [1]. Недостатком таких соединений является высокая стоимость исходных компонентов и сложность синтеза. В сравнении с металлсодержащими красителями, безметалльные красители, в частности красители со структурой донор- $\pi$ -акцептор (D- $\pi$ -A), отличаются более простым синтезом, низкой стоимостью исходных материалов и возможностью варьировать цвета, но более низкой эффективностью фотопреобразования (КПД) в составе ССЭ [2]. Помимо молекулярного дизайна сенсибилизатора, можно модифицировать отдельные компоненты СЭ: электролит, полупроводниковый функциональный слой. Благодаря этому, фотоэлементы на основе безметалльных красителей приблизились к значению КПД металлсодержащих сенсибилизаторов в устройствах фотопреобразователей [3]. Одним из направлений таких исследований является модифицирование полупроводникового слоя фотоанода (ФА). Существует множество подходов: введение волокон, нитей или других форм  $\text{TiO}_2$ , а также добавление наночастиц (Si, Ag). Перечисленные выше подходы позволяют увеличить удельную площадь поверхности, улучшить перенос электронов и повысить эффективность устройств.

**Целью** работы была разработка методов модификации полупроводникового слоя в ФА на основе НК диоксида титана, сенсибилизированного органическими красителями, установление корреляций между структурой и составом фотоанодов и эффективностью и стабильностью фотопреобразователей на их основе.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез НК полупроводниковых слоев и нанонитей  $\text{TiO}_2$  с заданной морфологией, синтез НЧ кремния с узким дисперсным распределением по размерам. Получение

нанокompозитных слоев для модифицирования ФА для ССЭ с целью увеличения эффективности фотопреобразования (КПД).

2. Исследование оптических и адгезионных свойств впервые синтезированных безметалльных красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола и установление корреляций между молекулярной структурой красителей и эффективностью фотопреобразователей на их основе.

3. Комплексный анализ сенсibilизированных фотоанодов, выявление корреляции между молекулярной структурой красителя и электрохимическими параметрами (время жизни электрона, время рекомбинации, длина диффузии электрона, потенциалы окисления и восстановления красителей), установление механизма переноса носителей заряда в ФА методом диэлькометрии.

4. Сборка ССЭ и фотовольтаические исследования в условиях освещения AM1.5 (Air Mass 1.5, 1000 Вт/м<sup>2</sup>, 25 °С).

5. Исследование химической и эксплуатационной стабильности ССЭ при варьировании температуры и влажности среды в условиях климатических испытаний.

#### **Научная новизна**

1. Впервые показано, что модифицирование полупроводникового НК слоя TiO<sub>2</sub> частицами кремния субмикронного размера приводит к увеличению эффективности фотопреобразования за счет увеличения времени жизни и снижения времени транспорта электронов.

2. Установлены корреляции между молекулярной структурой красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола с 2-цианоакриловой и 5-(метилден)барбитуровой кислотой в составе якорных групп и их оптическими свойствами, позволяющие описать влияние природы якорной группы на процесс переноса заряда на границе раздела «НК TiO<sub>2</sub> – органический краситель».

3. Определены механизмы переноса носителей заряда в НК сенсibilизированных слоях TiO<sub>2</sub> на основе данных диэлькометрических исследований.

4. Показан механизм и определены количественные характеристики деградации сенсibilизированных солнечных элементов при климатических испытаниях в температурном диапазоне от -60 до +55 °С в течение 3 часов как в условиях освещения имитатором солнечного света, так и в темноте, разработаны соответствующие протоколы испытаний.

5. Определен механизм взаимодействия якорных групп органических красителей: 5-(метилден)барбитуровой кислоты и 2-цианоакриловой кислоты с поверхностью НК TiO<sub>2</sub>, впервые показано их влияние на эффективность фотопреобразования.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Показана перспективность использования красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола для применения в ССЭ, созданы стабильные фотопреобразующие устройства их

основе. Разработаны протоколы ускоренных климатических испытаний для оценки стабильности и деградации солнечных элементов в условиях термического и светового воздействия, применимые для широкого круга фотоактивных материалов, включая перовскитные.

Предложенные в работе методы модифицирования перспективны при масштабировании СЭ и их коммерческом производстве. Такие устройства применимы в портативной электронике и интерьерно-интегрированных модулях за счет своей легкости и полупрозрачности. Методики, разработанные в ходе работы, могут быть внедрены в лабораторную практику и использованы при подготовке специалистов в области нанотехнологий и наноматериалов.

Полученные материалы и экспериментальные данные могут быть использованы в учебных курсах, посвящённых наноматериалам, химии твёрдого тела и физико-химическим методам анализа.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Сенсбилизация нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  органическими красителями приводит к изменению диэлектрических характеристик твёрдой фазы, что связано с перераспределением заряда на границе раздела фаз и модификацией механизмов дипольной ионно-электронной релаксации.
2. Взаимосвязь между химическим составом якорной группы органического красителя и его способность к хемосорбции на поверхности полупроводниковых оксидов, определяющей эффективность межфазного переноса заряда в фотопреобразователях; корреляции между молекулярной структурой и фотовольтаическими характеристиками.
3. Способ модифицирования полупроводникового слоя  $\text{TiO}_2$  субмикронными частицами кремния, приводящий к изменению морфологии и электронных свойств и повышению эффективности фотогенерации и переноса заряда.
4. Механизмы деградации органических сенсбилизаторов в составе устройств фотопреобразователей при циклическом воздействии температуры, света и влажности; количественные параметры стабильности и долговечности в условиях ускоренных климатических испытаний.

### **Публикации и апробация работы**

Результаты исследования отражены в 21 печатной работе, в том числе в 12 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете ИОНХ РАН по специальности и отрасли наук, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus и в 9 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Основные результаты работы представлены на следующих конференциях:

28-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика - 2021», (2021, Зеленоград, Россия). AMS13, AMS14, AMS12 аморфные и микрокристаллические полупроводники, (2025,

2023, 2021, Санкт-Петербург, Россия); Re2022, Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, (2022, Санкт-Петербург, Россия); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», (2021, Москва, Россия); 14, 15 конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, (2024, 2023, Москва Россия); International Conference “Functional Chalcogenides: Physics, Technology and Applications” (FunChaPTA-1), International Conference, (2024, Zelenograd, Russia);

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных источников, получении всех основных результатов, разработке и реализации воспроизводимых методов сборки и модификации, комплексной аттестации материалов, использованных в работе и самих ССЭ, проведении анализа с использованием большинства представленных в работе методов, подготовки публикаций по результатам работы.

**Достоверность** обеспечивается применением комплекса современных, взаимодополняющих экспериментальных методик и оборудования, согласованностью полученных экспериментальных данных для различных образцов, а также соответствием полученных результатов известным экспериментальным данным других авторов, полученным для аналогичных образцов. Результаты воспроизводимы и не противоречат друг другу. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), а также в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, что подтверждает их научную значимость и соответствие принятым в сообществе критериям качества. Результаты докладывались и обсуждались на профильных конференциях.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, включающих в себя обзор литературы, экспериментальные методы исследования, практическую часть, результаты и их обсуждение, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка, 11 таблиц. Список цитируемой литературы включает 127 наименований.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В **первой главе** приведен литературный обзор, показан принцип работы ССЭ, рассмотрены типы красителей. Описана роль оксида в конструкции СЭ и приведены методы модифицирования этого слоя. Рассмотрены преимущества и недостатки ССЭ материалы и подходы, применяемые при их создании. Отмечены основные тенденции развития. Исследована эффективность и деградация устройств.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методы, использованные в работе.

В третьей главе описаны методики изготовления фотоанодов и их модифицирования для ССЭ, сборка устройств.

## 1. Изготовление фотоанодов и ССЭ на основе мезопористого НК $\text{TiO}_2$

ФА представляет собой прозрачную подложку с проводящим покрытием (FTO или ITO) на которую нанесена пленка полупроводникового материала, выполняющая роль матрицы для адсорбции красителя и обеспечивающая беспрепятственный транспорт сгенерированных электронов.

Использованная технология не требует особочистых помещений и вакуумного оборудования, что значительно упрощает и удешевляет процесс.

## 2. Модифицирование функциональных слоев фотоанода

В качестве методов модифицирования полупроводникового слоя рассмотрены: внедрены НЧ кремния в полученные полупроводниковые слои, замена НК мезопористого слоя  $\text{TiO}_2$  на композитный материал – смесь НК и нанонитей  $\text{TiO}_2$ .

### 2.1. Модифицирование фотоанодов $\text{TiO}_2$ наночастицами кремния

Были использованы НЧ двух типов, полученных разными способами. Первый способ основан на методе абляции мишеней из мезопористого кремния при облучении лазером с пикосекундной длительностью импульса, которые были изготовлены мезопористого кремния с помощью электрохимического травления.

Второй способ был направлен на изготовление НЧ субмикронного размера методом фрагментации наносекундными лазерными импульсами микропорошка кремния.

Были определены диаметры и построены гистограммы распределений размеров НЧ, результаты представлены на рис. 1 (а, б).

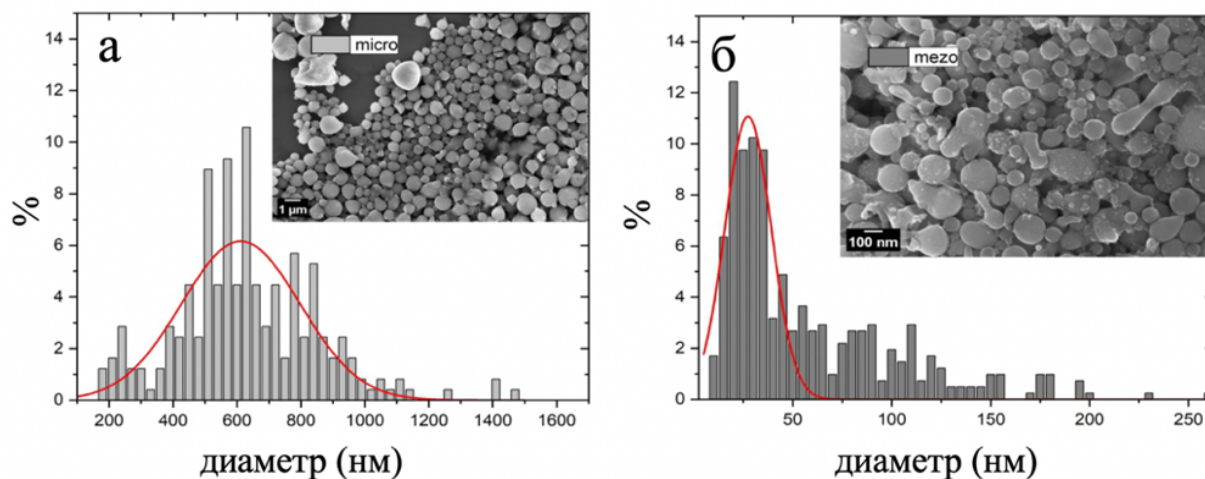


Рисунок 1. Гистограммы распределения по размерам радиусов НЧ (а) - micro; (б) - mezo.

Из рис. 1 видно, что диаметры для частиц mezo определяются в области 600 нм, а в случае частиц micro – 25 нм. Частицы были нанесены на готовые ФА капельным методом с последующей сушкой при 300 °С в течение  $t = 1$  ч.

## 2.2. Синтез нанонитей TiO<sub>2</sub> и добавление их в функциональный полупроводниковый слой фотоанода.

Нанонити TiO<sub>2</sub> были синтезированы гидротермальным методом.

Нанонити без предварительного отжига добавлялись в пасту TiO<sub>2</sub> (0,5; 1, 5 и 10 % масс) и использовались для получения функционального слоя.

В четвертой главе представлены и обсуждены основные экспериментальные результаты работы.

### 1. Молекулярная структура и функциональные свойства органических красителей

Красители имеют структуру «донор-π-акцептор» (рис. 2а), включающую тиено[3,2-*b*]индольную кольцевую систему, несущую различные алифатические заместители у атома азота, в качестве электронодонорной части, одиночную тиофеновую единицу в качестве π-линкера, и 2-цианоакриловую кислоту (IS 1-5) или 5-(метилден)барбитуровую кислоту (IS 6-10) в качестве акцепторной (якорной) группы<sup>1</sup>. Серия красителей IS 1-10, схематично представлена на рис. 2б. Существует ряд требований для красителей: они должны поглощать в видимой области спектра, хорошо адсорбироваться в матрице полупроводникового слоя, создавать устойчивые химические связи с ней, НСМО энергетические уровни сенсбилизаторов должны быть расположены выше уровня проводимости оксида. В связи с этим, для всех красителей были определены: максимумы поглощения и испускания, коэффициенты молярной экстинкции, ширина оптической запрещенной зоны (энергия перехода E<sub>0-0</sub>).

Красители были синтезированы в ИОС УрО РАН на основании совместных исследований и анализа литературы.

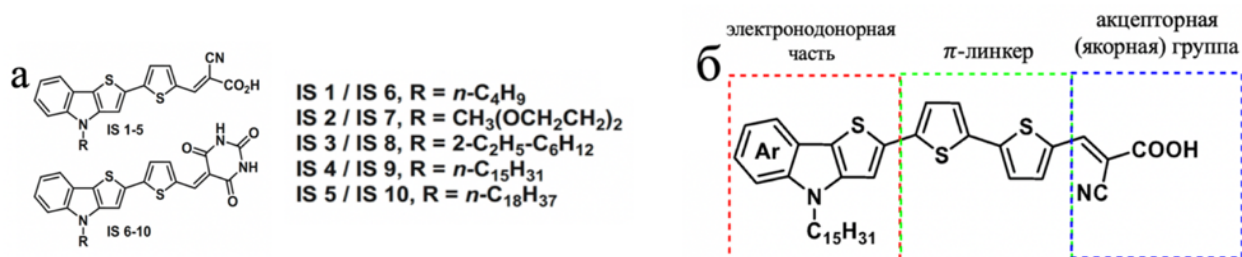


Рисунок 2. 2а - структурные формулы серии безметалльных красителей IS 1-10 на основе тиено[3,2-*b*]индола, на схеме отражены их отличия между собой (длина цепочек – внутри серии) и различные якорные группы. 2-цианоакриловая кислота для IS 1-5 и 5-(метилден)барбитуровая кислота для IS 6-10. 2б - Схема структуры донор- π-акцептор, на примере красителя IS4.

Были исследованы оптические характеристики растворов красителей в CHCl<sub>3</sub>. Из спектров, представленных на рис. 3 видно, что максимумы спектров в случае красителей

<sup>1</sup> Красители были синтезированы в ИОС УрО РАН на основании совместных исследований и анализа литературы.

IS6–10(б), благодаря батохромному сдвигу, по сравнению с максимумами поглощения красителей IS 1–5 (а) находятся ближе к максимуму излучения солнечного света, расположенного примерно на 555нм.

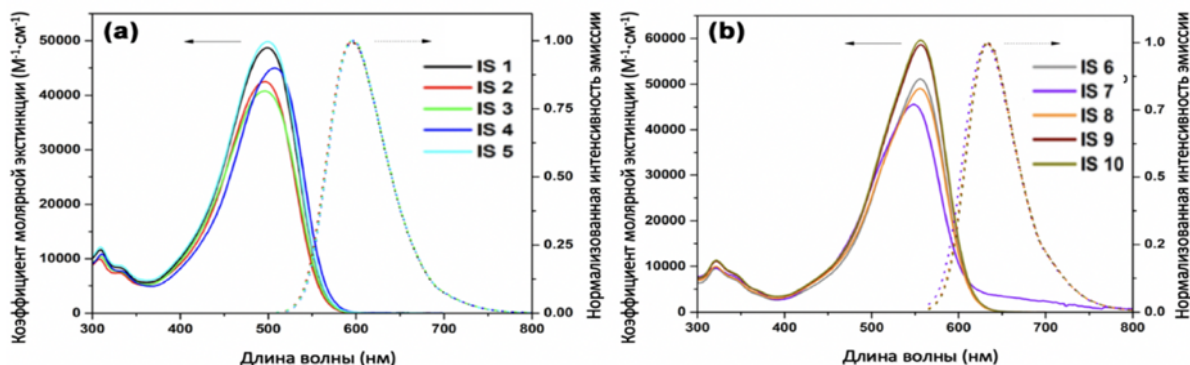


Рисунок 3. Нормированные эмиссионные спектры и значения молярного коэффициента экстинкции красителей IS 1–10 в  $CHCl_3$ .

Максимальная интенсивность поглощения красителей IS1–10 находится в видимой области (400–610 нм). Батохромные смещения максимума поглощения и флуоресценции для 5-(метилен)барбитуровых красителей IS6–10 составляют ~ 56 нм по сравнению с 2-цианоакриловыми красителями IS1–5. Это обусловлено тем, что электроноакцепторная способность звена 5-(метилен)барбитуровой кислоты сильнее, чем у 2-цианоакриловой кислоты, так как характер спектра поглощения связан с внутримолекулярным переносом заряда (донор- $\pi$ -акцептор) с донорной части к акцепторной [4]. Результаты оптических исследований сведены в табл. 1. Энергия перехода была определена из пересечения спектра поглощения и нормированного спектра люминесценции красителей в растворе  $CHCl_3$  по соотношению:

$$E_{0-0} = hc/\lambda \quad (1)$$

,где  $\lambda$  – длина волны,  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света.

В органических молекулах, таких как красители по т. н. энергии перехода ноль-ноль ( $E_{0-0}$ ), определяется оптическая ширина запрещенной зоны.

Таблица 1. Данные оптических исследований красителей IS1-10 в растворе  $CHCl_3$  (для сравнения приведены данные по коммерческому красителю N719).

Краситель	Максимум спектра поглощения (нм)	Коэффициент молярной экстинкции ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	Максимум спектра испускания (нм)	Энергия перехода, $E_{0-0}$ (эВ)
IS1	499±0,5	49000	594±0,5	2,25
IS2	496±0,5	42700	597±0,5	2,27
IS3	496±0,5	40200	597±0,5	2,26
IS4	506±0,5	45000	596±0,5	2,25
IS5	499±0,5	49700	597±0,5	2,25
IS6	556±0,5	51100	633±0,5	2,07
IS7	552±0,5	45100	634±0,5	2,11
IS8	556±0,5	48100	633±0,5	2,07
IS9	556±0,5	58900	634±0,5	2,08
IS10	556±0,5	59600	634±0,5	2,06
N719	535±0,5	14100	750±0,5	1,91

Благодаря высокому коэффициенту молярной экстинкции, положениям максимумов поглощения, красители представленной серии являются перспективными в качестве сенсibilизаторов для устройств фотопреобразователей, коэффициент молярной экстинкции безметаллических красителей в 4-5 раз превышает этот параметр по сравнению с рутенийсодержащим красителем, однако эффективность последнего по-прежнему остается выше, из чего можно сделать вывод, что наличие высокого показателя этого параметра не гарантирует высокий КПД. Соединения, содержащие в качестве якорной группы 5(метилен)барбитуровую кислоту имеют более высокий коэффициент молярной экстинкции (на ~16%), чем красители с 2-цианоакриловой кислотой в молекуле. Все вышперечисленное свидетельствует о том, что красители этого класса являются перспективными материалами для применения в составе ФА для СЭ.

## 2. Результаты исследований свойств фотоанодов и устройств фотопреобразователей

### 2.1. Диэлектрические характеристики

Исследование диэлектрических характеристик материалов, используемых в ССЭ, позволяет получить информацию о том, как осуществляется транспорт электронов в НК слое ФА после сенсibilизации. Данный метод измерений позволяет проанализировать межфазные процессы в композитных системах на основе НК  $TiO_2$  и органических молекул.

В работе исследованы ФА на основе НК  $TiO_2$ , сенсibilизированного красителями с разными якорными группами: 2-цианоакриловая кислота в IS5 и 5-(метилен)барбитуровая кислота в IS10. Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon'$ ) и тангенс

угла диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ) измерялись в диапазоне температур от  $-50$  до  $150$  °C и частот от  $10^{-1}$  до  $10^6$  Гц. Отдельное рассмотрение диэлектрических свойств органических красителей в отрыве от полупроводниковой матрицы не является корректным, поскольку в составе ФА их вклад реализуется исключительно через формирование межфазного интерфейса и изменение локального электрического поля на поверхности НК  $\text{TiO}_2$ .

На рис. 4 (а, б, в) представлены температурно-частотные зависимости (3D) диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , измеренные для чистого материала  $\text{TiO}_2$  (рис. б) и НК  $\text{TiO}_2$ , сенсibilизированного красителями (рис. б, в). В диапазоне от  $10^{-2}$  до  $10^4$  Гц.

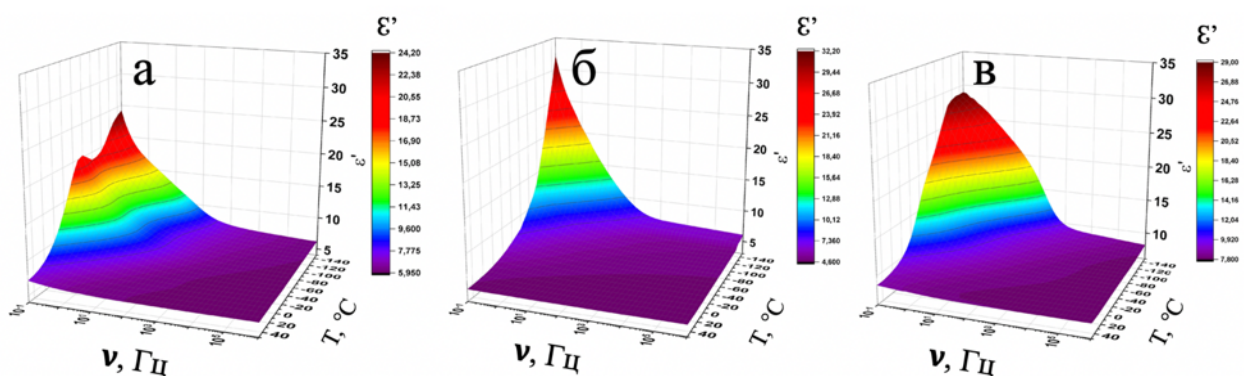


Рисунок 4. Температурно-частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости, измеренные для несенсибилизированного  $\text{TiO}_2$ (а), сенсibilизированного красителем IS5(б), сенсibilизированного красителем IS10(в).

Введение красителей в матрицу  $\text{TiO}_2$  приводит к снижению диэлектрической проницаемости с увеличением частоты за счёт диполь-дипольных взаимодействий. На графике для ФА с красителем IS5 снижение  $\epsilon'$  выражено сильнее, что указывает на меньшее накопление заряда на межфазных границах и, следовательно, на более эффективный электронный транспорт.

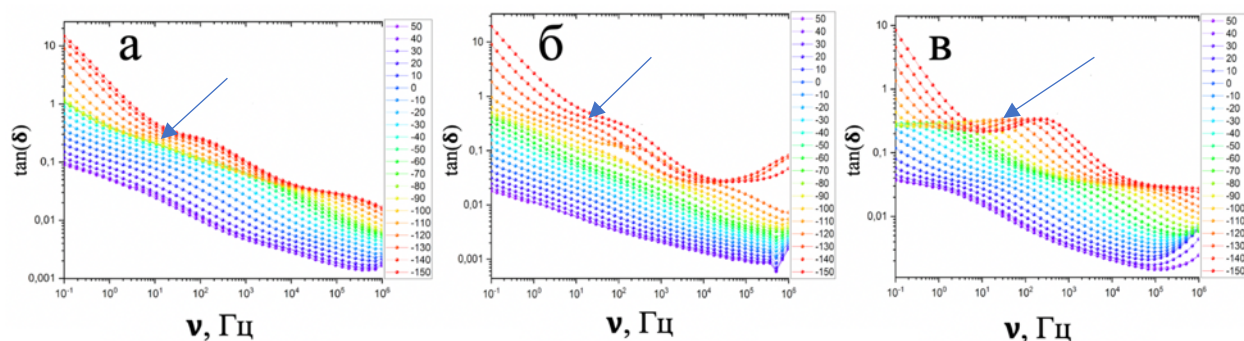


Рисунок 5. Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь  $\tan(\delta)$ , измеренная при различных температурах для ФА без красителей(а), сенсibilизированного красителем IS5(б), сенсibilизированного красителем IS10(в).

Тангенс угла диэлектрических потерь ( $\tan(\delta)$ ) демонстрирует различия в зависимости от типа красителя (рис. 5). При частотах порядка  $10^2 - 10^3$  Гц и температурах

от 90 до 150°C для образцов с IS10 наблюдается сдвиг максимума  $\tan(\delta)$  к более высоким частотам, что связано с поляризацией пространственного заряда. Смещение максимумов в область более высоких частот при увеличении температуры, что соответствует уменьшению времени релаксации. Это свидетельствует о сорбции большого количества красителя IS10 в пористую матрицу  $\text{TiO}_2$ , но замечен более выраженный максимум (указанный на рисунке стрелкой), который указывает на релаксационные процессы, которые указывают на больший вклад межфазной поляризации и, как следствие, замедление переноса заряда.

Из данных диэлектрических измерений можно сделать вывод, краситель IS5 в меньшем количестве заполняет матрицу  $\text{TiO}_2$ , но улучшает транспорт электронов в функциональном слое, краситель IS10 встраивается в матрицу в большем объеме, сильнее изменяя диэлектрические характеристики системы, но увеличивает поляризацию, что затрудняет транспорт электронов в ФА, в связи с ярко выраженными релаксационными процессами. В ФА IS5 доминирует более быстрый релаксационный отклик, связанный с локализованными носителями.

## 2.2. Результаты электрохимических измерений фотоанодов на основе $\text{TiO}_2$ .

Электрохимические измерения ФА позволяют определить характер переноса заряда, происходящие на границе интерфейса полупроводник–краситель, определить положения энергетических уровней в молекулах красителей, их потенциалы окисления и восстановления.

Для получения электрохимических свойств исследовались красители IS4 и IS9, с разными якорными группами, 2-цианоакриловая кислота в IS4 и 5-(метилен)барбитуровая кислота в IS9, чтобы оценить влияние различных якорных групп на свойства красителей.

### 2.2.1. ЦВА

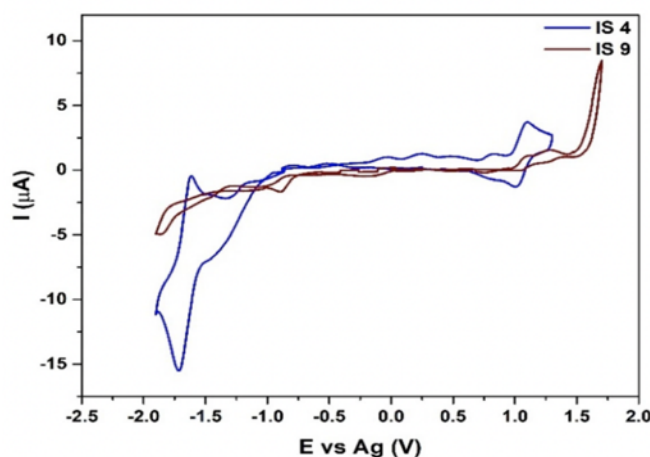


Рисунок 6. ЦВА для красителей IS4 и IS9, адсорбированных на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

Результаты ЦВА (рис. 6) показывают квазиобратимые процессы окисления и восстановления для IS4, в то время как IS9 демонстрирует только квазиобратимое

окисление и является электрохимически неактивным в широком диапазоне катодных потенциалов.

На основе окислительно-восстановительных потенциалов красителей были рассчитаны энергетические уровни, представленные в табл. 2. Сравнение энергетических уровней красителей с уровнями  $\text{TiO}_2$  и окислительно-восстановительным потенциалом электролита показало, что Положение ВЗМО красителей IS4 и IS9 ниже редокс-потенциала  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (-4,9 эВ) обеспечивает термодинамическую возможность регенерации окисленного красителя после инъекции электронов в  $\text{TiO}_2$ , тогда как расположение НСМО выше уровня зоны проводимости  $\text{TiO}_2$  (-3,9 эВ) делает процесс инъекции электронов энергетически разрешённым.

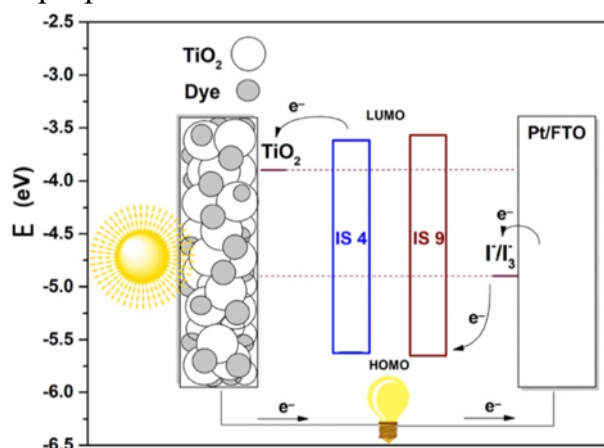


Рисунок 7. Схематическое расположение энергетических уровней красителей IS 4 и IS 9, нанокристаллического электрода  $\text{TiO}_2$  и редокс-электролита  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ .

Таблица 2. Электрохимические свойства красителей IS4 и IS9.

Краситель	$E_{\text{Ox}}$ (V)	$E_{\text{Red}}$ (V)	$E_{\text{ВЗМО}}$ (eV)	$E_{\text{НСМО}}$ (eV)
IS4	0,96	- 1,04	- 5,62	- 3,62
IS9	0,99	-	- 5,65	- 3,57

$E_{\text{ВЗМО}} = [E_{\text{Ox}}^{\text{onset}} - E_{\frac{1}{2}}(\frac{F_c}{F_c^+}) + 4,8](2)$ , где  $E_{\frac{1}{2}}(\frac{F_c}{F_c^+})$  это полувольтный потенциал пары  $(\frac{F_c}{F_c^+})$  относительно Ag электрода. Потенциал был определен 0,14 В в калибровочном эксперименте.

$$E_{\text{НСМО}} = [E_{\text{red}}^{\text{onset}} - E_{\frac{1}{2}}(\frac{F_c}{F_c^+}) + 4,8] (3)$$

$$E_{\text{НСМО}} = E_{0-0} - E_{\text{ВЗМО}} (4)$$

Якорная группа красителя играет ключевую роль в сорбции на поверхности полупроводникового функционального слоя, что влияет на эффективность рекомбинации и сбор электронов. Данные измерения фотопотенциала демонстрируют переходные процессы для ФА IS4 и IS9 в темноте и при освещении AM1.5 (100 мВт/см<sup>2</sup>). В темновых условиях потенциалы анодов схожи, однако при освещении потенциал смещается в катодную область, причем сдвиг увеличивается от IS9 к IS4. При выключении света потенциал IS4 медленнее возвращается к темному состоянию, что указывает на более длительное время жизни электронов. Рекомбинационные потери и эффективность сбора

электронов были оценены с помощью модуляционной фототоковой спектроскопии (МФТС) и фотоэлектронной спектроскопии (МФЭС). Реальная составляющая спектра МФТС выше для IS4 и значительно уменьшается для IS9, что соответствует характеристикам плотности фототока короткого замыкания.

Время переноса электрона ( $\tau_n$ ) оценивалось по спектрам МФТС с помощью уравнения:

$$\tau_n = \frac{1}{2\pi f_n} \quad (5)$$

где  $f_n$  - характерный минимум частоты мнимой компоненты МФТС. Время жизни электрона ( $\tau$ ) оценивалось по спектрам МФЭС с помощью уравнения:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} \quad (6)$$

где  $f$  - минимум частоты мнимой компоненты МФЭС. Эффективность сбора заряда ( $\eta$ ) определялась по уравнению:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_n}{\tau} \quad (7)$$

Полученные значения  $\tau_n$ ,  $\tau$  и  $\eta$  приведены в таблице 3. Заметно, что не наблюдается явной зависимости значения  $\tau_n$  от природы красителя, в отличие от времени жизни электрона, которое заметно увеличивается при переходе от IS 9 к IS 4. Из таблицы также видно, что время жизни электронов в случае IS 4 в 20-30 раз превышает соответствующее время переноса электрона, что обеспечивает эффективность сбора электронов около 97%.

Таблица 3. Значение времен жизни электрона, времени его жизни эффективности сбора заряда для разных красителей.

краситель	$\tau_n$ , мс	$\tau$ , мс	$\eta$ , %
IS 4	0,51	14,7	97
IS 9	0,50	2,2	77

Коэффициент диффузии электронов ( $D$ ) рассчитывался по уравнению, учитывая, что толщина активного слоя  $TiO_2$  составляет 10-15 мкм:

$$D = \frac{L^2}{2,35\tau_n} \quad (8)$$

Зная  $D$  и  $\tau$ , эффективная длина диффузии электронов ( $L$ ) была определена по уравнению:

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (9)$$

Рассчитанные значения  $L$  для ФА на основе IS 4 составили 6 мкм, что примерно равно половине толщины активного слоя.

В ходе исследования электрохимических свойств ФА, сенсibilизированных красителями IS4 и IS9, выявлены существенные различия, обусловленные молекулярной структурой красителей. Краситель IS4 в ФА демонстрирует квазиобратимые процессы окисления и восстановления, что указывает на высокую электрохимическую активность. В случае красителя IS9 наблюдается лишь квазиобратимое окисление, тогда как восстановление существенно ограничено в катодных потенциалах.

Якорная группа в структуре сенсibilизатора выполняет двойную функцию: обеспечивает акцепторный характер молекулы и отвечает за химическое связывание с поверхностью полупроводника. Для установления различий в характере взаимодействия якорных групп с поверхностью диоксида титана были проведены исследования методом ИК спектроскопии. Этот подход позволил выявить особенности сорбции и тип образующихся связей (физическая или химическая адсорбция), дополняя данные электрохимического анализа и подтверждая вклад молекулярной структуры в эффективность ФА.

### 2.2.2. ИК спектроскопия

Были записаны ИК-спектры порошков красителей IS4 и IS9, а также наночастиц  $\text{TiO}_2$  с адсорбированными красителями (рис. 8а и 8б). Различие характеристик между спектрами красителей и красителей после адсорбции, указывает на характер закрепления красителя на НК  $\text{TiO}_2$ .

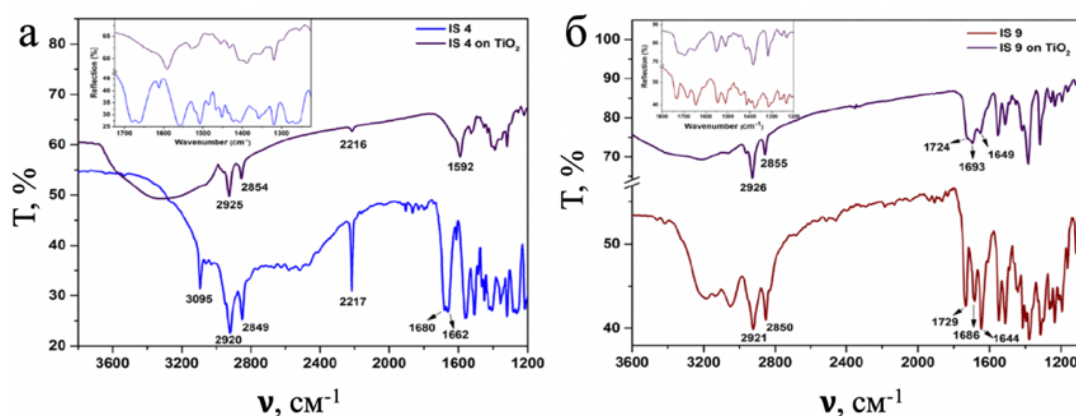


Рисунок 8. ИК -спектры порошка красителей IS4 и IS9 и красителей IS4 (а), IS9 (б), адсорбированных на наночастицах  $\text{TiO}_2$

Энергия колебаний C:N ( $2214 \text{ cm}^{-1}$ ) в спектрах порошка красителя IS4 и адсорбированного на  $\text{TiO}_2$  осталась неизменной после адсорбции, что указывает на отсутствие химического взаимодействия между C:N молекулами красителя и  $\text{TiO}_2$ . Энергии колебаний O-H ( $3095 \text{ cm}^{-1}$ ) и C=O ( $1680 \text{ cm}^{-1}$ ) исчезли или сместились после адсорбции, что свидетельствует о химической адсорбции красителя IS4 через карбоксильную группу. В случае красителя IS9 полосы после адсорбции сместились на  $5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ , что можно отнести к физическим взаимодействиям с поверхностью  $\text{TiO}_2$ .

### 2.2.3. Вольтамперные характеристики СЭ

Были получены ВАХ солнечных элементов, сенсibilизированных красителями IS1-5 и IS9, при условиях освещения AM1,5 ( $100 \text{ мВт/см}^2$ ), табл. 5. Фотоэлектрические параметры ФА на основе НК  $\text{TiO}_2$ , сенсibilизированных красителями, зависят от природы акцепторно-якорной части красителей. Краситель IS4 демонстрирует значение квантовой эффективности =  $3,06 \%$ . IS9 демонстрирует очень низкое значение КПД =  $0,32\%$  ( $J_{\text{кз}} = 0,87 \text{ мА см}^{-2}$ ,  $U_{\text{хх}} = 0,53 \text{ В}$  и  $\Phi\Phi = 68\%$ ), соответственно.

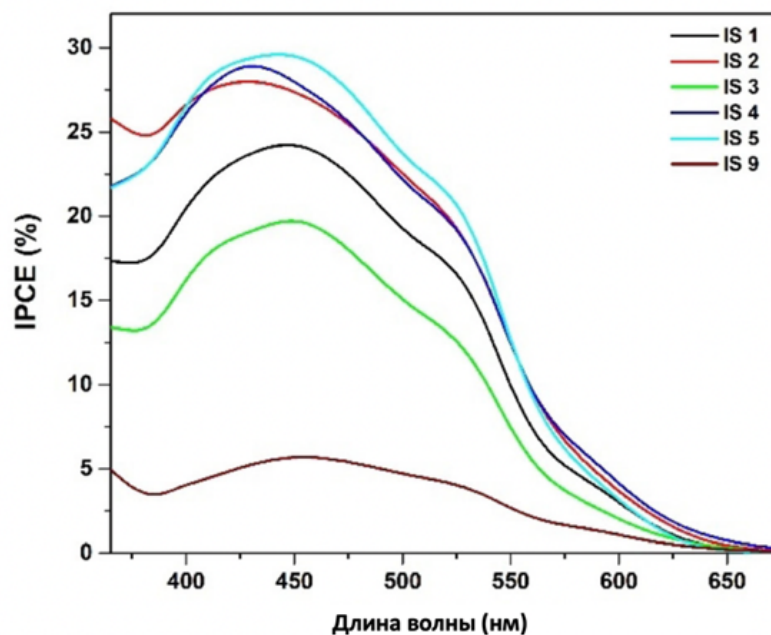


Рисунок 9. Спектры квантовой эффективности для СЭ.

Спектральный диапазон работы ФА, IS1-5 и IS9, лежит в диапазоне длин волн 365-650 нм, что было определено из кривых квантовой эффективности, представленных на рис. 9. Максимальные значения IPCE для всех ФА наблюдаются в диапазоне 450-470 нм. Во всем спектральном диапазоне значения IPCE для ФА на основе красителей IS1-5 в 5-6 раз выше, чем для IS9.

Несмотря на более высокие значения коэффициентов молярной экстинкции красителей IS6-10, лучшую эффективность преобразования света в устройствах демонстрируют красители IS1-5, 2,25–3,02% по сравнению с 0,20–0,32%. В случае 5-(метилден)барбитуровой кислоты, краситель связывается с поверхностью активного полупроводникового слоя лишь физически, когда в случае наличия 2-цианоакриловой кислоты в качестве якорного фрагмента в молекуле красителя, мы наблюдаем и хемосорбцию. Изменения характера закрепления красителей IS6–10 на полупроводниковом слое и увеличение эффективности переноса заряда посредством его дальнейшей модификации (с учетом оптических свойств красителей), является актуальной задачей, направленной на оптимизацию работы ССЭ.

### 2.3. Эффективность солнечных элементов на основе исследованных фотоанодов

Интегральной характеристикой для дальнейшего практического применения является оценка готового устройства, поэтому для всех исследованных красителей были изготовлены, по методике, описанной выше, устройства и измерены для них ВАХ (в условиях AM1.5), результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты фотовольтаических измерений.

Краситель	Жкз (мА/см <sup>2</sup> )	U <sub>хх</sub> (В)	FF (%)	КПД (%)
IS1	6.24	0.63	0.60	2.36
IS2	7.31	0.57	0.62	2.59
IS3	6.89	0.59	0.58	2.33
IS4	7.59	0.62	0.64	3.02
IS5	6.02	0.61	0.61	2.25
IS6	0.75	0.48	0.73	0.26
IS7	0.79	0.51	0.73	0.30
IS8	0.92	0.49	0.68	0.31
IS9	0.87	0,53	0.68	0.32
IS10	0.66	0.49	0.61	0.20
N719	10.22	0.74	0.66	5.04

Эффективность ССЭ на основе красителей IS 1-5, содержащих 2-цианоакриловую кислоту в качестве акцепторной группы, была выше, чем у устройств, созданных с использованием красителей IS 6-10, содержащих 5-(метилен)барбитуровую кислоту в качестве акцепторной группы, что согласуется с результатами, описанными выше. ССЭ на основе IS4 продемонстрировал самый высокий PCE 3,02% среди этих красителей IS 1-10 ( $J_{sc} = 7,59$  мА см<sup>-2</sup>,  $V_{oc} = 0,62$  В и  $FF = 0,64$ ), достигая 60% от стандартной ячейки на основе N719, что свидетельствует о высоком потенциале практического применения безметалльных красителей в ССЭ и перспективности модифицирования устройств на основе этих красителей.

### 3. Модифицирование функциональных слоев для ССЭ

#### 3.1. Влияние наночастиц кремния на эффективность фотопреобразования.

Модифицирование НК слоя TiO<sub>2</sub> осуществлялось путем внедрения НЧ кремния в НК матрицу полупроводникового слоя. Эта концепция была предложена в одной из работ, подход к модифицированию заключался в добавлении крупных частиц (200-400 нм), который вызывает рассеяние света внутри ФА и увеличивает вероятность поглощения фотонов. Такой подход был назван «haze concept» или «эффект дымки» [5].

После нанесения НЧ на поверхность полупроводникового слоя, была исследована морфология поверхности функциональных слоев и их элементный состав методами РЭМ и EDX.

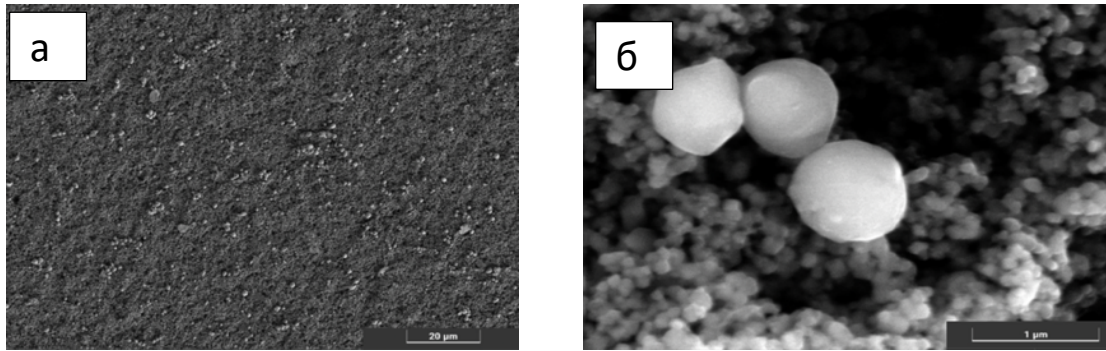


Рисунок 10. Микрофотографии поверхности  $TiO_2$ , модифицированного Si-НЧ (micro) при двух увеличениях, полученные в РЭМ.

Как следует из микрофотографий, на поверхности НК  $TiO_2$  наблюдаются крупные частицы сферической формы, размеры которых примерно соответствуют размерам кремниевых частиц крупной фракции, представленным на рис. 10, и составляют около 400-700 нм. Распределение НЧ кремния по поверхности равномерное, однако в основном фиксируются конгломераты, состоящие из нескольких наночастиц. Данные РЭМ для тех же образцов функциональных анодов после оптических измерений, показывают, что крупные частицы не фиксируются на поверхности  $TiO_2$ . Это связано с тем, что НЧ кремния не образуют химической связи с поверхностью оксида и могут лишь механически закрепляться, «застревая» в трещинах и порах, что показано на рис. 11.

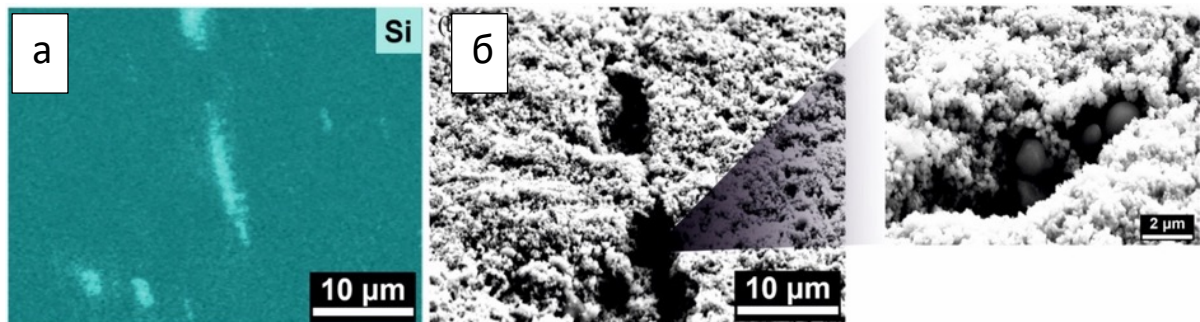


Рисунок 11. Микрофотографии поверхности  $TiO_2$  модифицированного НЧ (micro) при двух увеличениях, полученные в РЭМ после оптических исследований.

Из этого следует, что «эффект дымки» не может быть осуществлен в данной конструкции ССЭ. Что касается распределения нанометровых частиц кремния в ФА, они могли проникнуть в поры  $TiO_2$  на глубину, превышающую толщину приповерхностных слоев, с которых регистрировались вторичные электроны и характеристическое рентгеновское излучение.

На рис. 12а показана поверхность ФА, а на рис. 12б – карта распределения элементов для  $TiO_2$ , модифицированного НЧ (mezo).

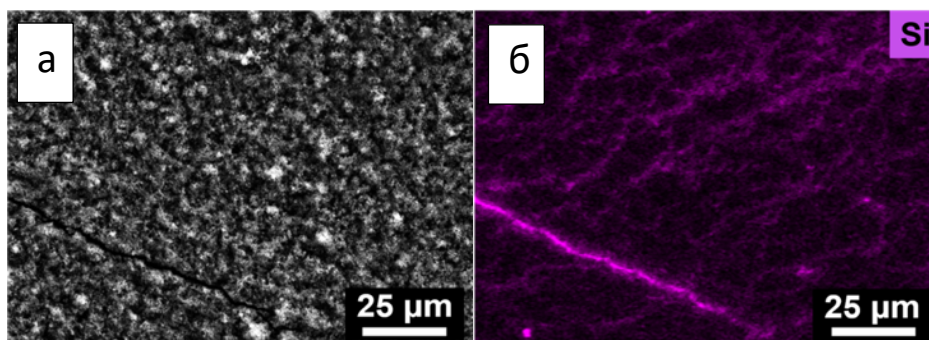


Рисунок 12. а - микрофотография поверхности мезопористого слоя  $TiO_2$ , модифицированного  $Si-NP$  (мезо), б - карта EDX, показывающая концентрацию  $Si$  на той же поверхности и в трещинах мезопористого слоя  $TiO_2$ .

На рис. 12 видно, что частиц на поверхности нет, но в трещинах обнаружено большое количество кремния, что может свидетельствовать о том, что мелкие частицы кремния проникли в поры и трещины, заполнив пустоты в мезопористом слое. Таким образом, вероятно, частицы кремния встроились в ФА по схеме, показанной на рис. 13.



Рисунок 13. Схема распределения частиц в ФА. а – микро, б – мезо.

Сенсибилизация модифицированных ФА осуществлялась органическим красителем IS 4. В качестве образца сравнения использовался немодифицированный ФА.

Таблица 5. Вольт - амперные характеристики для фотоанодов до и после модификации.

	$U_{xx}$ , V	$I_{kz}$ , $mA/cm^2$	ФФ (%)	КПД (%)
1 IS4	0,69	7,8	56,5	3,0
2 IS4 mezo	0,69	8,1	56,5	3,15
3 IS4 micro	0,69	9,15	53,5	3,4

$U_{xx}$  при модификации не меняется и составляет  $U_{xx} = 0.69$  В, в то время как  $I_{kz}$  увеличивается примерно на 17% в случае ФА, модифицированного НЧ (mezo), что в свою очередь отражается на росте КПД, даже несмотря на снижение ФФ.

По полученным спектрам можно с помощью уравнений (5 - 8) можно оценить параметры, описывающие поведение фотогенированных носителей заряда.

Рассчитанные значения суммированы в табл. 6.

Таблица 6. Характеристики модифицированных ФА.

	$\tau_n$ , мс	$\tau$ , мс	$\eta$	$D \cdot 10^{-3}$ (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	L (μm)
IS4	0,51	14,5	0,965	1,9	52
IS4 mezo	0,397	14,5	0,97	2,4	59
IS4 sub-micro	0,397	17,6	0,98	2,4	65

Из данных табл. 8 следует, что модифицированные ФА на основе НК TiO<sub>2</sub> имеют пониженное, примерно на 20%, время переноса заряда ( $\tau_n$ ), более высокий коэффициент диффузии электронов и соответственно большую диффузионную длину фотоносителей, что отражается на более высокой проводимости. Для ФА IS4 sub-micro отмечается более высокое время жизни электронов ( $\tau$ ), по сравнению с немодифицированным ФА и ФА, модифицированным НЧ mezo что снижает рекомбинационные потери, и способствует увеличению КПД. Большой вклад в увеличение эффективности ССЭ вносят частицы субмикронного размера.

### 3.2. Исследование и оценка эффективности фотоанодов на основе композитных материалов нанокристаллический TiO<sub>2</sub> + нанонити.

С целью управления морфологией и электротранспортными свойствами наноструктурированного функционального слоя было осуществлено модифицирование путём введения нанонитей TiO<sub>2</sub> в НК матрицу диоксида титана. Такой подход к наноструктурированию слоя направлен на формирование иерархической архитектуры материала, способствующей улучшению переноса носителей заряда и снижению влияния структурных дефектов (трещины) возникающие при формировании плёнки.

Морфология поверхности полученных наноструктурированных слоёв была исследована методом РЭМ. Для оценки функциональных свойств полученных материалов ФА сенсibilizировали органическим красителем IS4 и проводили электрохимические и фотоэлектрические измерения.

Таблица 7. Основные характеристики фотоанодов с различным массовым % нанонитей.

Фотоанод	U <sub>хх</sub> , В	I <sub>кз</sub> , мА/см <sup>2</sup>	FF (%)	PCE(%)	$\tau_n$ , мс	$\tau$ , мс	$\eta$
TiO <sub>2</sub>	0,696	3,9	60	1,6	1,3	16,5	0,92
TiO <sub>2</sub> + NW 500 °C 0.5% + IS4	0,7	2,4	54	0,91	1,17	10,7	0,89
TiO <sub>2</sub> + NW 500 °C 1% + IS4	0,693	5,55	59	2,25	1,04	16,5	0,94
TiO <sub>2</sub> + NW 500 °C 5% + IS4	0,72	5,14	56	2,05	0,94	8,0	0,88
TiO <sub>2</sub> + NW 500 °C 10% + IS4	0,73	4,1	56	1,7	0,94	8,0	0,88

Анализ экспериментальных данных показал, что содержание нанонитей  $\text{TiO}_2$  является критическим параметром, определяющим функциональные характеристики наноструктурированного слоя. Максимальное улучшение параметров фотопреобразования наблюдается при содержании нанонитей порядка 1 массового %, при этом эффективность фотопреобразования возрастает приблизительно на 40 % по сравнению с немодифицированным слоем. Дальнейшее увеличение концентрации нанонитей сопровождается сокращением транзитного времени электронов, однако одновременно приводит к уменьшению времени жизни носителей заряда, что свидетельствует об усилении рекомбинационных процессов.

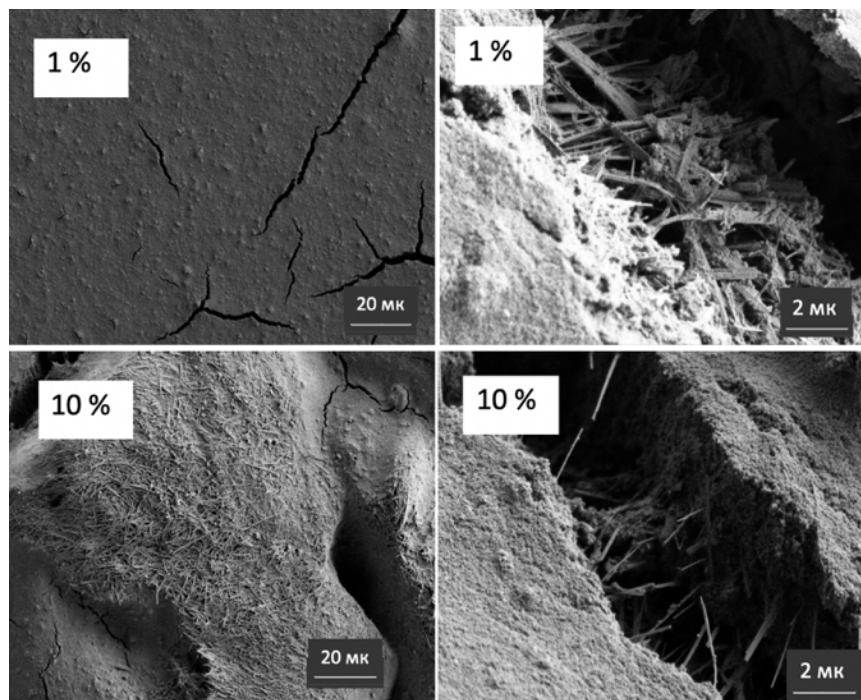


Рисунок 14. РЭМ снимки поверхности ФА с разным массовым % нанонитей  $\text{TiO}_2$ .

Данные сканирующей электронной микроскопии подтверждают выявленные закономерности. При низком содержании нанонитей (0,5 %) в структуре слоя сохраняются выраженные трещины, при этом количество одномерной нанофазы оказывается недостаточным для формирования непрерывных проводящих путей. При концентрации нанонитей около 1 масс. % наблюдается эффективное заполнение дефектов и формирование более однородной и связной наноструктуры. При высоких концентрациях нанонитей (5–10 масс. %) отмечается их агрегация и выход на поверхность слоя, что приводит к ухудшению электротранспортных свойств материала и снижению эффективности фотопреобразования.

#### 4. Ресурсные испытания солнечных элементов в климатической камере.

Климатические испытания СЭ важны для оценки их долговечности и стабильности в реальных условиях эксплуатации. В данном исследовании оценивалась стабильность и эффективность ССЭ на основе красителя IS4, так как устройство с максимальным КПД.

Использовался климатический цикл, представленный на рис. 15, продолжительностью 240 минут. Цикл включает три параметра: температуру от -30 до 60 °С, освещение с интенсивностью 1000 Вт/м<sup>2</sup> (в режимах включено и выключено) и влажность (55 %, 95 % и контроль выключен). Эти испытания позволяют оценить устойчивость красителя IS4 к изменяющимся климатическим условиям.

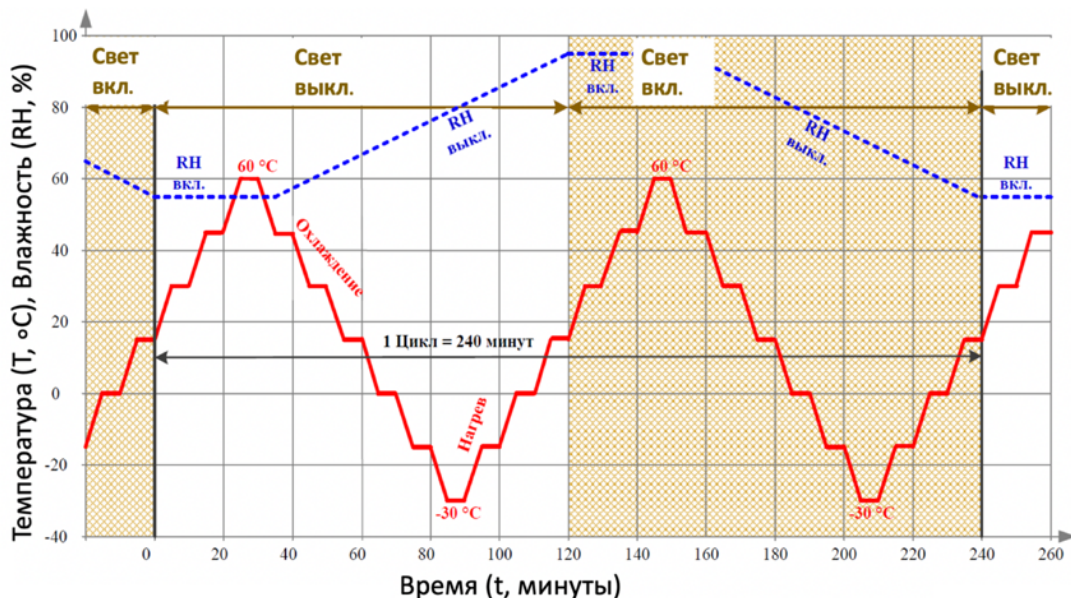


Рисунок 15. Профиль циклического изменения освещения, температуры и влажности.

Таблица 8. Фотовольтаические характеристики для ССЭ на основе красителя IS 4 при разных температурах.

Краситель	Температура	Жкз (мА/см <sup>2</sup> )	U <sub>хх</sub> (В)	ФФ	КПД (%)
IS 4	60 °С	6.92±0.19	0.64±0.01	0.69±0.01	3.05±0.05
	45 °С	6.91±0.41	0.66±0.01	0.69±0.03	3.12±0.07
	30 °С	7.23±0.40	0.68±0.01	0.66±0.03	3.23±0.10
	15 °С	7.06±0.08	0.71±0.01	0.62±0.01	3.11±0.02
	0 °С	6.64±0.10	0.74±0.01	0.56±0.03	2.86±0.06
	-15 °С	6.21±0.04	0.76±0.01	0.52±0.01	2.46±0.02
	-30 °С	5.42±0.04	0.78±0.01	0.45±0.01	1.91±0.02

Изменение температуры (в режиме включенного освещения, без воздействия циклов влажности и освещения) оказывает влияние на значение тока короткого замыкания, изготовленных ССЭ на основе IS 4, в районе температуры 30 °С. Изменение баланса между U<sub>хх</sub> и Жкз отражается в КПД, которые варьируются от 1.91 до 3.05% при изменении температуры от 60 до -30 °С соответственно. Следует отметить, что эти изменения в фотоэлектрических параметрах, зафиксированные в ССЭ, обратимы, что подтверждается повторным термическим циклированием (10 циклов), и указывает на отсутствие деградации красителя и других компонентов ССЭ в изученных условиях.

Изменение влажности (от 55 % до 95 %), а также ее циклическое изменение при различных температурных режимах (от 30 до 60 °С) в условиях включенного освещения (интенсивностью 1000 Вт/м<sup>2</sup>) не оказывало влияния на параметры ССЭ, что свидетельствует о высоком уровне герметичности ячейки.

Для исследования долгосрочной стабильности и изменения эффективности ССЭ на основе IS 4 от предполагаемого времени эксплуатации был использован цикл: нагрев от -60 до +55 °С с последующим охлаждением в этом же температурном диапазоне длительностью 3 ч. в условиях освещения имитатором солнечного света и в темноте. Было установлено, что расчетное время достижения деградации ССЭ на основе IS 4 до уровня 80% составляет 320 часов (80 циклов), а расчетное время достижения деградации до уровня 50% составляет 468 часов (117 циклов). В связи с отсутствием общепринятых протоколов климатических испытаний ССЭ и ограниченностью данных по устройствам с жидким электролитом, прямое сравнение полученных результатов по деградации с литературными данными затруднительно. Таким образом, результаты представленных климатических испытаний вносят вклад в понимание стабильности ССЭ и могут служить основой для разработки стандартизированных методик тестирования.

### **Заключение**

В результате проведенного исследования разработаны методы модификации ФА для ССЭ, направленные на повышение эффективности и стабильности устройств, сенсibilизированных безметалльными красителями на основе тиено[3,2-*b*]индола. Были исследованы различные варианты модификации: применение наноструктур, создание нанокомпозитов и использование различных красителей. Показано, что модифицирование слоя НК TiO<sub>2</sub> наночастицами кремния субмикронного размера приводит к увеличению эффективности фотопреобразования за счет уменьшения времени транспорта электронов и увеличения времени рекомбинации, а также длины диффузии. Установлено влияние замены якорной группы в молекуле красителя на эффективность ССЭ и выявлены корреляции между составом, структурой и свойствами молекул красителей. В частности, красители с 2-цианоакриловой кислотой показали более высокую эффективность по сравнению с красителями с 5-(метилден)барбитуровой кислотой в составе, так как 2-цианоакриловая кислота обладает большим потенциалом связывания с поверхностью и электроноакцепторной способностью.

Полученные результаты имеют важное практическое значение для разработки портативных электронных устройств и интерьерно-интегрированных фотоэлектрических систем, поскольку предложенные решения позволяют создавать более эффективные и стабильные ССЭ с использованием доступных и недорогих материалов. Установлены механизмы и количественные характеристики деградации в ходе климатических испытаний.

## Выводы

1. Установлены особенности модифицирования анодных материалов (нанокристаллических слоев  $\text{TiO}_2$ ) для сенсibilизированных солнечных элементов и их влияние на структурные и фотоэлектрохимические свойства устройств. Показано, что добавление наночастиц кремния в матрицу  $\text{TiO}_2$  обеспечивает увеличение КПД на 13 % относительно немодифицированного анодного слоя за счет уменьшения времени транспорта электронов на 20 %, увеличения коэффициента диффузии носителей заряда и снижения рекомбинационных потерь. Установлено, что использование композитного фотоанода на основе нанокристаллического  $\text{TiO}_2$ , модифицированного нанонитями аналогичного состава, приводит к повышению КПД на 40 % относительно немодифицированного фотоанода вследствие роста плотности фототока.

2. Установлен механизм связывания молекул красителя с поверхностью нанокристаллического  $\text{TiO}_2$ . Химическое связывание молекулы красителя, содержащей 2-цианоакриловую кислоту, с поверхностью  $\text{TiO}_2$  происходит через карбоксильную группу, что снижает рекомбинационные потери, что обеспечивает более высокую эффективность в сенсibilизированном солнечном элементе с нанокристаллическим слоем  $\text{TiO}_2$  по сравнению с красителями с 5-(метилден)барбитуровой кислотой в составе молекулы (КПД 3,06 % и 0,32 % соответственно).

3. Показано, что время жизни электронов в случае красителя с 2-цианоакриловой кислотой в качестве якорной группы в 20-30 раз превышает соответствующее время переноса электрона, что обеспечивает эффективность сбора электронов около 97 %.

4. Определена устойчивость материалов в составе сенсibilизированных солнечных элементов к климатическим воздействиям (влажности, температуре, освещению) как по отдельности, так и интегрально, имитируя реальные условия эксплуатации. Установлено, что для достижения уровня деградации (снижения КПД) до 80 % от первоначального значения требуется 80 циклов, включающих изменение температуры от  $-60$  до  $+55$  °C (3 часа, освещение/темнота).

## Список использованной литературы

1. Tatarin S. V., [и др.] // Dalton Transactions. 2023. Vol. 52. No. 44. pp. 16261-16275.
2. Korir, Benjamin K., [и др.] // Energy Science & Engineering. (2024).
3. Kamal Prajapat, [и др.]: Photochemistry Reviews, Volume 55, 2023.
4. R.A. Irgashev, G.A. Kim, G.L. Rusinov, V.N. Charushin, ARKIVOC 2014, 123 (2014)
5. Y. Chiba, [и др.] Appl. Phys. 2006, 45, L638; X. Z. Guo, W. Z. Shen. J. Appl. Phys. 114, 074310 (2013)

## Список научных публикаций, в которых изложены основные научные результаты диссертации

1. Steparuk A. S., Irgashev R. A., Rusinov G., Krivogina E. V., Lazarenko P. I., Kozyukhin S. A. Synthesis and photovoltaic properties of new thieno[3,2-*b*]indole-based dyes // Russian Chemical Bulletin. 2019. Vol. 68. No. 6. pp. 1208-1212. DOI: 10.1007/s11172-019-2542-z.

2. M. A. Lavrova, S. A. Mishurinskiy, D. E. Smirnov, P. Kalle, E. V. Krivogina, S. Kozyukhin, V. Emets, S. S. Mariasina, V. Doljenko and S. Bezzubov, Cyclometalated Ru(II) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Transactions, 2020,49, 16935-16945, DOI: 10.1039/D0DT03564E.
3. E. V. Verbitskiy, A. S. Steparuk, E. F. Zhilina, V. V. Emets, V. A. Grinberg, E. V. Krivogina, S. A. Kozyukhin, E. V. Belova, P. I. Lazarenko, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, Pyrimidine-based push-pull systems with amide group as a new anchoring group for dye-sensitized solar cells // Electronic materials, 2021, 2(2), 142-153; DOI: 10.3390/electronicmat2020012.
4. Steparuk A. S., Irgashev R. A., Zhilina E. F., Emets V. V., Grinberg V. A., Krivogina E. V., Belova E. V., Lazarenko P. I., Rusinov G. L., Kozyukhin S. A. Performance evaluation of dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on metal-free thieno[3,2-b]indole dyes // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2022. Vol. 33. No. 9. pp. 6307-6317 (Q2). DOI: 10.1007/s10854-022-07805-w
5. A. S. Steparuk, R. A. Irgashev, E. F. Zhilina, V. V. Emets, V. A. Grinberg, E. V. Tekshina, E. V. Belova, P. I. Lazarenko, N. M. Tolkach, G. L. Rusinov, S. A. Kozyukhin, New thieno[3,2-b]indole conjugates with 5-(methylene)rhodanine-3-acetic acid in dye-sensitized solar cells // Mendeleev Communications, 2022, 32, 4, 523-526, DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.030.
6. Zakharov, A. Yu., I. V. Kovalenko, E. A. Meshcheriakova, E. V. Nykhrikova, A. O. Zharova, M. A. Kiseleva, P. Kalle, E. V. Tekshina, S. A. Kozyukhin, V. V. Emets, S. I. Bezzubov, The Effect of the Ancillary Ligand on Optical and Redox Properties of Cyclometalated Iridium(III) 2,5-Diphenyloxazole Complexes // Russian Journal of Coordination Chemistry, 2022, 48, 846-858. DOI: 10.1134/S1070328422700051.
7. A. S. Steparuk, R. A. Irgashev, E. F. Zhilina, V. V. Emets, V. A. Grinberg, E. V. Tekshina, E. V. Belova, N. M. Tolkach, P. I. Lazarenko, G. L. Rusinov, S. A. Kozyukhin, Thieno[3,2-b]indole / 2,2'-bithiophene-based D- $\pi$ -A dyes for dye sensitized solar cells // Dyes and Pigments, 2024, 222, 111917 DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111917.
8. E. P. Averochkin, A. S. Steparuk, E. V. Tekshina, D. A. Krupanova, V. V. Emets, L. S. Volkova, R. M. Ryazanov, E. A. Lebedev, S. A. Kozyukhin, Photoactive Layers based on ZnO Nanorods Obtained by Hydrothermal Synthesis for Dye-Sensitized Solar Cell // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2024, DOI: 10.31857/S0044457X24060149.
9. E. V. Tekshina, P. I. Lazarenko, A. S. Steparuk, D. A. Krupanova, S. A. Kozyukhin, Dielectric properties of photoanodes for dye-sensitized solar cells // Physics of Complex Systems, 2024, vol. 5, no. 1. DOI: 10.33910/2687-153X-2024-5-1-10-17.
10. Tekshina E. V, Steparuk A. S., Irgashev R. A., Nesterov V. Y., Shuleiko D. V., Teplonogova M. A., Krupanova D. A., Emets V. V., Andreev V., Grinberg V. A., Kozyukhin S. A., Si-Decorated Photoanodes for Dye Sensitised Solar Cells // Thin Solid Films, 2025 DOI: 10.1016/j.tsf.2025.140652.
11. L. O. Luchnikov, E. A. Ilicheva, V. A. Voronov, P. A. Alekseev, M. S. Dunaevskiy, V. Kalinichenko, V. Ivanov, A. Furasova, D. A. Krupanova, E. V. Tekshina, S. A. Kozyukhin, D.

S. Muratov, P. K. Sukhorukova, M. I. Voronova, D. S. Saranin, E. I. Terukov, Stabilization of interfaces for double-cation halide perovskites with AVA2FAPb2I7 additives, Applied Surface Science, Volume 716, 2026, DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.164693.

12. R. A. Irgashev, A. S. Steparuk, V. V. Emets, E. V. Tekshina, N. M. Tolkach, P. I. Lazarenko, G. L. Rusinov, S. A. Kozyukhin, “New metal-free dye with an acceptor-anchor group of thieno[3,2-*b*]thiophene family for dye-sensitized solar cells”, Mendeleev Commun., 36:1 (2026), 72–75, DOI: 10.71267/mencom.7849.

### **Благодарности**

Автор работы выражает глубокую благодарность своему руководителю д. х. н. Козюхину С. А. за помощь и поддержку при постановке задач, обсуждение результатов и подготовке текста диссертационной работы. Отдельную благодарность автор выражает Садовникову А. А. Особую благодарность автор выражает всем соавторам статей и ЦКП ИОНХ РАН.

### **Работа была поддержана грантами в рамках проектов**

«УМНИК» фонда содействия инновациям. Разработка лабораторной технологии получения полупрозрачного солнечного элемента.

РНФ. №22-73-00291. Молекулярный дизайн и синтез органических красителей со структурой D-π-A на основе тиено[3,2-*b*]индола для их применения в сенсibilизированных красителем солнечных батареях для архитектурно-интегрированных фотовольтаических систем.